

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1899-1900.

N° 6.

SUR LES COMBINAISONS

DU

BROMURE DE BORE

AVEC LES COMPOSÉS HALOGÉNÉS

DU PHOSPHORE, DE L'ARSENIC & DE L'ANTIMOINE

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le 23 décembre 1899

PAR

TARIBLE (JOSEPH)

JURY

MM. MOISSAN, *Président.*
PRUNIER, *Professeur.*
LEBEAU, *Agrégé.*

PARIS

G. STEINHEIL, ÉDITEUR

2, RUE CASIMIR-DELAUVIGNE, 2

1899

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1899-1900.

N° 6.

SUR LES COMBINAISONS
DU
BROMURE DE BORE

AVEC LES COMPOSÉS HALOGÉNÉS
DU PHOSPHORE, DE L'ARSENIC & DE L'ANTIMOINE

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

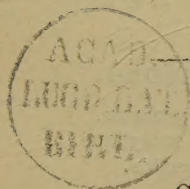
Présentée et soutenue le 23 décembre 1899

PAR

TARIBLE (JOSEPH)

JURY

MM. MOISSAN, *Président*.
PRUNIER, *Professeur*.
LEBEAU, *Agrégé*.



PARIS

G. STEINHEIL, ÉDITEUR

2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2

1899

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. G. PLANCHON, Directeur, O  I.
A. MILNE-EDWARDS, Assesseur, Membre de l'Institut, C  I.
É. MADOULÉ, Secrétaire,  I.

PROFESSEURS

MM. PLANCHON, O  I	Matière médicale,
A. MILNE-EDWARDS, Membre de l'Institut, C  I	Zoologie.
JUNGFLEISCH,  I	Chimie organique.
LE ROUX, O  I	Physique.
BOUCHARDAT,  I	Hydrologie et Minéralogie.
PRUNIER,  I	Pharmacie chimique.
MOISSAN, Membre de l'Insti- tut, O  I	Chimie minérale.
GUIGNARD, Membre de l'Insti- tut,  I	Botanique générale.
VILLIERS-MORIAMÉ,  I . .	Chimie analytique.
BOURQUELOT,  I	Pharmacie galénique.
BEAUREGARD,  I	Cryptogamie.
N.	Toxicologie.

Directeur et professeur honoraire : M. CHATIN, Membre de l'Institut, O  I.

Professeurs honoraires : MM. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G C  I.
MARCHAND,  I ; RICHE, O  I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BERTHELOT,  A.	MM. MOUREU.
OUVRARD,  I.	COUTIÈRE.
RADAIS,  A.	GRIMBERT.
LEBEAU,  A.	PERROT,  A.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. GUERBET	Chimie générale.
LEXTREIT,  I	Chimie analytique.
GUÉRIN,  A	Micrographie.
QUESNEVILLE,  I	Physique.
LUTZ	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. CHASTAING,  I.
Bibliothécaire : M. DORVEAUX,  I.

A Monsieur Henri Moissan

MEMBRE DE L'INSTITUT

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Hommage de profonde reconnaissance.

INTRODUCTION

Dans ses travaux sur le bore publiés en 1892 (1) M. Henri Moissan a démontré que ce qui avait été considéré comme tel jusqu'alors n'était qu'un mélange assez complexe de borures alcalins, d'hydrure et d'azoture de bore, d'acide borique hydraté et de bore, ce dernier en quantité parfois inférieure à 50 o/o. Les impuretés nuisaient considérablement à l'obtention de certains de ses dérivés halogénés, d'où la difficulté d'entreprendre une étude approfondie de leurs propriétés.

La stabilité dans l'air et l'eau à une température inférieure à 200° du bore qu'obtient M. Henri Moissan, lorsqu'il fait agir vers 1200° le magnésium sur un excès d'anhydride borique, permet d'avoir un produit parfaitement sec, d'une manipulation facile et donnant des rendements plus grands dans la préparation de ses dérivés.

Étant donnée la puissance de combinaison des composés halogénés du bore, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier leur action sur les composés similaires du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine afin de mettre en évidence les analogies ou les différences qui pourraient en résulter.

Déjà, pour un certain nombre d'entre eux et notam-

(1) M. H. MOISSAN, Sur la préparation du bore amorphe (*Comptes rendus*, 1892, t. CXIV, p. 392).

ment pour le fluorure de bore, plusieurs combinaisons ont été étudiées et signalées, mais nous ne rappellerons que celles intéressant directement notre sujet :

Le trichlorure de bore, d'après Geuther (1), forme avec l'acide hypo-azoteux un corps dont la formule répond à $\text{BCl}^3, \text{AzOCl}$.

Gustavson (2) mentionne les combinaisons doubles qu'il forme avec les autres chlorures, et un composé blanc qu'il donne avec le gaz ammoniac.

Martius (3) décrit un corps nouveau produit par l'action du chlorure de bore sur le chlorure de cyanogène.

Avec le bromure de bore dans un courant de gaz ammoniac sec, Nicklès (4) et Gautier (5) obtiennent un composé blanc qui est décomposé par l'eau en bromhydrate et en borate d'ammoniaque.

Cette action du gaz ammoniac est encore signalée à propos du fluorure de bore par Liebig et Wöhler (6) qui citent comme en dérivant : un solide sublimable et deux liquides ayant pour formule $\text{BoFl}^3(\text{AzH}^3)_2$ et $\text{BoFl}^3(\text{AzH}^3)_3$.

Enfin M. Besson (7) indique la formation de produits d'addition entre le chlorure et le fluorure de bore et l'hydrure de phosphore.

(1) GEUTHER, *Journal für prakt. Chemie* [2], **8**, 854.

(2) GUSTAVSON, *Wagners Jahresbericht*, 1871, 418.

(3) MARTIUS, *Jahresbericht* [Vieweg u. Sohn], 1858, 71.

(4) NICKLÈS, *Comptes rendus*, **60**.800.

(5) GAUTIER, *Comptes rendus*, **63**.920.

(6) WÖHLER et DEVILLE, *Annales de chimie et de physique* [3], **52**.89, *Liebig's Annalen*, 105.

(7) BESSON, *Comptes rendus*, **108**, 80 bis, 82.

La facilité relative avec laquelle se forme et se purifie le trichlorure de bore, nous aurait permis de reprendre et de compléter l'étude de ses propriétés, mais il nous a paru que le bromure, étant moins connu, présentait par cela même plus d'intérêt et c'est de lui que nous avons fait choix pour les expériences faisant l'objet du présent mémoire.

Poggiale (1) signale la formation du bromure de bore quand on chauffe un mélange d'anhydride borique et de charbon dans des vapeurs de brome.

Wöhler et Deville (2) remplacent l'anhydride par du bore amorphe séché dans un courant d'hydrogène, ils donnent sa densité et son point de fusion.

Gatterman (3) opère la condensation des vapeurs de bromure de bore dans un récipient fortement refroidi et le purifie par distillation, après digestion sur du mercure.

Gustavson (4) le prépare en chauffant l'anhydride borique en présence du tri-bromure de phosphore.

Nicklès (5) et Gautier (6) constatent que le bromure de bore émet des vapeurs blanches à l'air, qu'en présence de l'eau il se décompose en acide borique et bromhydrique, et notent l'action du gaz ammoniac dont nous avons déjà parlé.

(1) POGGIALE, *Comptes rendus*, **22**.127, *Liebig's Annalen*, **60**.191.

(2) WÖHLER et DEVILLE, *Annales de chimie et de physique* [3], **52**.89, *Liebig's Annalen*, **105**.73.

(3) GATTERMAN, *Berichte der d. chem. Gesellschaft*, **22**.195.

(4) GUSTAVSON, *Berichte der d. chem. Gesellschaft*, **2**.661.

(5) NICKLÈS, *Comptes rendus*, **60**.800.

(6) GAUTIER, *Comptes rendus*, **63**.920.

Tel était l'état de la question au moment où commencent nos recherches.

Nous diviserons ce travail en quatre chapitres comprenant :

I. — *Préparation et purification du bromure de bore.*

II. — *Action du bromure de bore sur les composés halogénés du phosphore.*

III. — *Action du bromure de bore sur les composés halogénés de l'arsenic.*

IV. — *Action du bromure de bore sur les composés halogénés de l'antimoine.*

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de M. Henri Moissan, auquel nous sommes heureux d'exprimer ici notre respectueuse et bien vive gratitude.

Nous prions aussi M. le professeur agrégé Lebeau de recevoir l'assurance de notre reconnaissance pour les précieux avis qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

CHAPITRE PREMIER

Préparation et purification du bromure de bore.

Préparation. — Les procédés employés jusqu'à ce jour pour la préparation du bromure de bore sont assez défectueux.

Celui de Poggiale, consistant à chauffer un mélange d'anhydride borique et de charbon en présence de vapeurs de brome, présente les inconvénients suivants : d'abord, il est difficile de pulvériser l'anhydride au point d'obtenir un mélange intime avec le charbon sans que l'anhydride fixe une certaine quantité de vapeur d'eau dont il est pour ainsi dire impossible de le débarrasser ensuite sans atteindre la température de fusion ; de plus, l'action du brome ne se produisant qu'à haute température, les masses fondues sont mal pénétrées par les vapeurs, de là de mauvais rendements.

La méthode de Vöhler et Deville, partant du bore impur qu'ils obtenaient, n'est pas sensiblement meilleure à cause de la difficulté de dessiccation de leur bore ; d'ailleurs, la présence de l'acide borique formant un enduit protecteur autour du bore, conduit aussi à de mauvais résultats.

Quant à la façon dont Gustavson obtient le bromure de bore, en chauffant en tube scellé un mélange d'anhydride borique et de tribromure de phosphore, elle est

plus intéressante au point de vue réaction chimique qu'au point de vue préparation.

Il en est tout autrement lorsqu'on emploie le bore amorphe pur, qui peut être facilement séché en étuve à 150° et dans lequel rien ne s'oppose plus à l'action du brome.

Dans son étude sur les propriétés du bore amorphe pur (1), M. Moissan nous apprend que le bore s'enflamme dans les vapeurs de brome à la température de 700° en donnant naissance à du bromure de bore.

C'est de cette réaction que nous sommes parti pour entreprendre avec succès une préparation pratique de ce composé.

L'appareil dont nous nous sommes servi est formé : d'un ballon dont le col allongé, pourvu d'une tubulure latérale vers sa partie inférieure, est fermé par un bouchon en caoutchouc percé d'un trou dans lequel s'engage un tube à brome avec robinet. Le ballon est plongé dans un bain-marie et sa tubulure latérale pénètre dans un tube en verre de Bohême destiné à contenir le bore et placé sur une grille à analyse légèrement inclinée.

Par son autre extrémité, le tube de Bohême s'engage jusque dans la partie soufflée d'un deuxième ballon à tubulure latérale destiné à servir de récipient et sur lequel tombe un courant constant d'eau froide. Par sa tubulure latérale, il communique avec une série de sé-

(1) HENRI MOISSAN, *Comptes rendus*, 1892, **114**. 617.

cheurs à chlorure de calcium desséché destinés à éviter, en cas d'absorption, l'accès de l'air humide. Cette absorption est elle-même entravée au moyen d'un entonnoir suspendu par un tube en caoutchouc au dernier sécheur et en contact par sa partie évasée avec la solution concentrée de soude contenue dans une cuve.



Le tube de Bohême est réuni à la tubulure du premier ballon et au col du récipient par des bagues en caoutchouc.

Au moyen d'un courant chaud d'acide carbonique pur et sec on dessèche complètement les diverses parties de l'appareil, on introduit entre deux tampons de coton de verre le bore dans le tube de Bohême que l'on replace sur la grille dans sa position première et l'on chasse par un dernier courant d'acide carbonique l'humidité qui a pu résulter de cette dernière manipulation. Dans le tube à brome, on verse du brome pur et sec et l'appareil est ainsi prêt à fonctionner.

Pour procéder à cette opération, on chauffe le bain-

marie, et l'on allume la grille en élevant lentement la température pour ne pas s'exposer à une rupture du tube en verre de Bohême ; par plus de précaution, ce tube repose sur un lit d'amiante dans une gouttière en fer qui occupe toute la longueur de la grille.

Lorsque la température devient un peu supérieure au rouge sombre, on laisse tomber goutte à goutte le brome dans le premier ballon d'où la chaleur du bain-marie le renvoie à l'état de vapeur dans le tube de Bohême ; dès que cette vapeur arrive en contact avec le bore, celui-ci s'enflamme et brûle progressivement. On voit bientôt apparaître à la sortie du tube de lourdes vapeurs blanches de bromure de bore qui se condensent au fond du récipient.

En opérant à la température voulue et avec la lenteur suffisante on obtient un rendement très voisin du rendement théorique, ainsi qu'il ressort de l'expérience suivante :

Nous avons placé sur la grille, un tube en verre de Bohême, de faible diamètre. Dans ce tube, nous avons placé 7 grammes de bore de manière à laisser le moins possible d'intervalles sans toutefois l'obstruer complètement. A cet effet, nous avons tamisé le bore en rejetant la poudre impalpable et ne réservant que les parties fines appropriées à l'expérience.

Après avoir desséché le tout comme précédemment, nous avons fait passer avec une extrême lenteur 120 gr. de brome, poids théorique fixé par 5 gr. 50 de bore pur. Le produit distillé, légèrement coloré vers la fin de l'opération, fut recueilli dans un ballon taré. Après épu-

sement des 120 grammes de brome, le récipient fut séparé et pesé à nouveau, tandis que le tube refroidissait dans un courant d'acide carbonique destiné à purger son atmosphère des vapeurs de brome et de bromure de bore.

Après complet refroidissement, nous pûmes, à vingt centigrammes près, retirer du tube le bore restant et connaître son poids qui fut de 2 gr. 10. Celui du bromure formé avait été trouvé égal à 123 grammes.

Ces 123 grammes de bromure ont donc été formés aux dépens de 4 gr. 90 de bore alors que théoriquement 5 gr. 50 eussent été nécessaires.

L'écart doit être imputé aux vapeurs dont le bore résiduel et l'atmosphère du tube restent saturés à la fin de l'opération.

Quoique nous n'eussions pas l'intention d'attribuer à cette expérience la valeur d'un dosage précis, nous avons pensé qu'elle démontrait suffisamment, dans les conditions où nous nous sommes placé, que le rendement est non seulement supérieur à celui de tous les procédés indiqués avant nous, mais encore, approche du rendement théorique.

La méthode que nous venons d'indiquer permet de préparer de grandes quantités de bromure de bore, c'est ainsi qu'avant d'entreprendre les études qui vont suivre, nous en avons obtenu 3 k. 200 après toute rectification.

Purification. — Dans la préparation du bromure de bore, lorsque l'on règle convenablement l'arrivée des

vapeurs de brome, le liquide condensé est presque toujours incolore au début, mais cette arrivée ne se produisant pas toujours avec la lenteur voulue, le brome entre dans le liquide en plus ou moins grande quantité à titre d'impureté. Lorsque le bromure obtenu n'est pas très coloré, on a tout intérêt à le rectifier après digestion sur du mercure sec, comme le fait Gatterman, ou, de préférence, sur de l'argent réduit. Si l'on juge que le brome existe en quantité notable, on peut l'éliminer en faisant repasser le mélange sur une nouvelle quantité de bore, en opérant comme pour la préparation elle-même. Mais, le bore étant assez coûteux, il vaut mieux rectifier par distillation fractionnée. Le brome bouillant à 36° et le bromure de bore à $90^{\circ}5$, on sépare ainsi la majeure partie du brome renfermant de faibles quantités de bromure. Ce liquide sera réservé pour servir à de nouvelles attaques du bore.

Le bromure de bore, ainsi débarrassé de l'excès de brome, est traité comme précédemment en n'employant, autant que possible, que des ajutages en verre pour l'appareil à distillation (1).

(1) Lorsqu'on veut obtenir du premier jet une petite quantité de bromure de bore pur et incolore, il suffit de prendre un tube de verre de Bohême de faible diamètre, de le remplir de bore maintenu entre deux tampons de coton de verre, de régler l'arrivée des vapeurs de brome de façon à ce qu'elle se produise avec une extrême lenteur et d'arrêter l'opération dès que, au sortir du tube, les vapeurs commencent à perdre de leur blancheur.

CHAPITRE II

Action du bromure de bore sur les chlorures, bromures et iodures de phosphore.

Ainsi pourvu d'une quantité considérable de matière première, nous avons tenté quelques expériences préliminaires sur les composés halogénés du phosphore, avec lesquels nous avons obtenu un certain nombre de composés cristallisés définis que nous allons examiner dans ce chapitre.

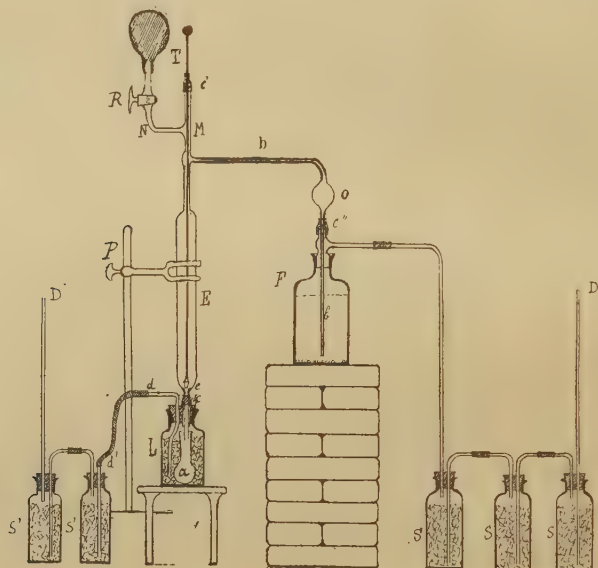
1. — Action du bromure de bore sur le trichlorure et sur le pentachlorure de phosphore.

a) Trichlorure de phosphore. — Dans un tube à essai bien sec, nous avons mélangé des quantités quelconques de trichlorure de phosphore et de bromure de bore. Il se produisit un dégagement considérable de chaleur avec apparition instantanée d'un précipité blanc cristallin tombant au fond du liquide et augmentant de volume par refroidissement de ce dernier.

Mais, pendant cette expérience, nous nous sommes rendu compte que la grande sensibilité à l'humidité atmosphérique, du bromure de bore et des composés halogénés du phosphore, était une source d'impuretés qui nous exposaient à des erreurs dans les propriétés et les formules des composés susceptibles d'en résulter. De

plus, il ne nous était permis d'opérer que sur des quantités indéterminées de matières, les moyens ordinaires de pesée nous étant interdits pour le bromure de bore et la plupart des corps expérimentés.

D'ailleurs, nous n'avions pas tardé à constater l'altération rapide du bromure de bore lui-même dans les vases qui le contenaient. Les bouchons en liège paraffiné et en caoutchouc, les divers enduits dont nous entou-



rions ceux en verre rodé perdaient rapidement leur eau de constitution au contact des vapeurs du bromure et ce corps ne tardait pas à se souiller d'acide borique ou de vapeurs de brome.

Autant dans le but d'écarter ces causes d'erreurs que pour être en état d'opérer sur des poids déterminés de

matières, nous avons pris un dispositif qui nous a servi dans presque toutes nos expériences. Nous allons le décrire ici en détail pour ne plus y revenir ensuite.

Il comprend trois parties :

- 1° Un flacon ;
- 2° Une éprouvette graduée ;
- 3° Différents sécheurs.

Le flacon F, d'une capacité suffisante pour contenir tout le bromure de bore préparé est fermé par un bouchon de verre rodé et muni de deux tubulures. L'une, latérale, est en communication avec une série de sécheurs S.S.S.; la deuxième est verticale et d'un diamètre juste suffisant pour le passage d'un tube recourbé *bb* descendant à deux centimètres du fond du flacon ; ce tube porte, un peu au-dessous de sa courbure, en O une partie soufflée et est soudé à la partie supérieure d'une éprouvette graduée E.

Cette éprouvette, soutenue par un support P, est destinée à recevoir et à déterminer les volumes de bromure de bore employés. Elle est terminée inférieurement par un tube à diamètre étroit que ferme hermétiquement une tige de verre T traversant l'éprouvette dans toute sa hauteur et usée à l'émeri à son extrémité inférieure,

Sur la partie supérieure de l'éprouvette, en M est fixé latéralement le tube recourbé N portant le robinet de verre R et surmonté d'une boule en caoutchouc.

Les sécheurs sont tous remplis de chlorure de calcium desséché et communiquent en D et en D' avec l'atmosphère.

Une disposition particulière a été adoptée pour le

sécheur L qui reçoit la partie inférieure de l'éprouvette. Son centre est occupé par un petit récipient accessoire (*a*), non fermé et maintenu dans sa position verticale par le chlorure de calcium. Ce récipient est destiné à protéger la partie extrême de l'éprouvette et à recueillir le bromure de bore que l'on peut être amené à laisser s'écouler lorsqu'on veut procéder d'une division déterminée de l'éprouvette. Le bouchon du sécheur, en outre de la tubulure (*d*), porte un tube en verre dans lequel la tige de l'éprouvette peut glisser sans frottement.

Enfin, le support sur lequel repose le sécheur L peut être facilement ôté et remplacé, un tube en caoutchouc allant de *d* en *d'* achève d'assurer la mobilité de cette partie de l'appareil. Des raccords de même substance en *c*, *c'*, *c''* empêchent tout accès d'air humide ; la surface que présentent ces raccords aux vapeurs de bromure de bore a été assez faible pour leur permettre de résister plusieurs mois.

Fonctionnement de l'appareil. — Après avoir séché toutes les parties de cet appareil au moyen d'un courant chaud d'acide carbonique pur et sec, nous avons introduit le bromure de bore dans le flacon F, au fond duquel nous avons mis de l'argent réduit.

L'éprouvette, par rapport au flacon, était disposée de manière à former syphon. Lorsqu'on veut l'amorcer, on ouvre le robinet R, on soulève la tige T et le corps de l'éprouvette se trouve ainsi en communication avec l'atmosphère par D' et les sécheurs S'S'L. On chasse par compression l'air contenu dans la boule en caoutchouc et l'on referme aussitôt le robinet R et l'on pousse la tige T.

Il suffira d'ouvrir le robinet pour que la pression atmosphérique s'exerçant à la surface du liquide dans le flacon F par les sécheurs S.S.S., fasse, à travers la tubulure *bb*, pénétrer le bromure de bore dans l'éprouvette.

L'avantage du syphon se transforme en inconvénient lorsqu'on veut prélever un poids (ce qui revient à dire un volume) déterminé de bromure de bore, car, le liquide arrivant par l'une des branches du syphon tandis qu'il s'écoule par l'autre, empêche de connaître le volume de celui qu'on retire.

Dans ce cas, la tige T fermant, on ouvre en R, par pression sur la boule, on refoule vers le flacon le bromure qui arrive par *bb*, jusqu'à ce que le réservoir O soit vidé, et on referme le robinet. Le temps que le réservoir met à se remplir donne la latitude suffisante pour toutes les mesures ou pesées auxquelles nous avons eu recours.

Cet appareil présentant de sérieuses garanties de siccité, nous avons usé d'un semblable pour les autres liquides sensibles à l'action de l'air humide tels que les trichlorure et tribromure de phosphore et les trichlorures d'arsenic et d'antimoine.

Grâce aux avantages que présente ce dispositif, nous avons pu continuer avec plus de précision l'action déjà commencée du bromure de bore sur le trichlorure de phosphore.

Dans trois petits ballons à fond plat, parfaitement desséchés, nous avons fait agir :

Dans l'un, des poids atomiques égaux de bromure et de trichlorure.

Dans un autre, un poids atomique de trichlorure double de celui du bromure.

Et dans le troisième un poids de bromure double de celui du trichlorure.

Nous devons déclarer dès maintenant que, pour cette manipulation ainsi que pour toutes celles qui suivent, nos dispositions avaient été prises pour opérer dans une atmosphère d'acide carbonique pur et sec.

Pour cela, chacun des ballons était placé dans un vase facilement transportable et dont l'air avait été chassé par de l'acide carbonique pur et sec fréquemment renouvelé. De la sorte, la partie terminale de l'éprouvette ne quittait le sécheur que pour entrer aussitôt dans une atmosphère exempte d'humidité.

Les trois expériences précédentes nous ont suggéré les observations suivantes :

Pour les deux premières, elles sont les mêmes : élévation très notable de température, et formation instantanée d'un précipité nettement cristallin, relativement abondant mais diminuant beaucoup de volume et perdant sa netteté peu de temps après le complet refroidissement ; la partie liquide avait une teinte rosée.

Le troisième mélange, formé d'un excès de bromure de bore par rapport au trichlorure de phosphore, donna lieu à un dégagement de chaleur plus grand encore, et, par refroidissement, le tout se prit en une masse cristalline que nous aurions pu conserver indéfiniment dans le même état.

Nous fîmes une quatrième expérience consistant à faire agir un poids atomique de bromure triple de celui

du trichlorure. Mêmes remarques que dans le cas précédent, avec en plus, la présence d'une partie liquide absolument incolore.

Chaque fois nous avons obtenu des corps cristallisés se formant avec dégagement de chaleur ; il nous restait à établir s'ils répondaient à des compositions définies.

Pour les isoler, nous avons décanté les parties liquides, essoré les cristaux et complété la dessiccation dans un tube traversé par un courant de gaz carbonique. Les cristaux résultant des quatre expériences, séchés séparément, furent divisés dans des ampoules en verre tarées à l'avance que nous avons fermées au chalumeau et numérotées avec soin.

Il ressort de l'analyse dont nous donnons les résultats ci-contre que nous nous trouvions en présence d'un seul et même composé ayant pour formule $\text{PCl}^3, 2\text{BoBr}^3$.

Expériences	1	2	3	4	Théoriques pour $\text{PCl}^3, 2\text{BoBr}^3$
Phosphore . . .	4.96	4.89	4.68	4.53	4.84
Chlore	16.05	16.98	17.02	16.10	16.66
Brome	74.27	75.34	75.42	74.85	75.06
Bore (non dosé).	»	»	»	»	3.44

Nous avons fait cristalliser ce chloro-bromure dans un excès de bromure de bore et l'analyse n'a révélé aucun changement dans sa composition.

Dans le trichlorure de phosphore, il se dissout avec facilité en communiquant au liquide la coloration rose observée dans les deux premiers ballons, et quoique les cristaux ne présentent plus la belle apparence qu'ils ont dans le bromure de bore, leur formule n'a pas changé.

Propriétés. — Le composé $\text{PCl}^3, 2\text{BoBr}^3$ est incolore,

cristallisé, fondant vers 58° , se sublimant à partir de 40° et se dissociant avant d'atteindre la température d'ébullition.

Il est soluble dans ses deux générateurs, dans le sulfure de carbone et le chloroforme ; insoluble dans l'huile de vaseline et l'éther de pétrole secs.

Il fume à l'air et l'eau réagit vivement sur lui avec dégagement de chaleur et production des acides phosphoreux, bromhydrique et chlorhydrique.

L'hydrogène est sans action sur lui, si on le chauffe dans un courant de ce gaz, il se sublime à partir de 30° et l'on observe une dissociation partielle au delà de 50° .

$\text{PCl}^3, 2\text{BoBr}^3$ ne paraît pas sensible à un courant d'oxygène à la pression normale ; sous l'influence de la chaleur il s'enflamme dans l'oxygène aux environs du rouge sombre en donnant de l'anhydride borique et de l'anhydride phosphorique, du chlore et du brome.

Un mélange de soufre et de chloro-bromure ne donnent pas de réaction apparente au-dessous de sa température de dissociation.

Un courant de chlore sec agissant sur le composé $\text{PCl}^3, 2\text{BoBr}^3$ met le brome en liberté dès la température ordinaire, avec entraînement de chlorure de bore et production de pentachlorure de phosphore. Il est probable que la combinaison $\text{PCl}^5, 2\text{BoBr}^3$ ne se forme pas dans les conditions de l'expérience à cause du dégagement de chaleur dont s'accompagne la réaction.

Le brome et l'iode n'ont donné lieu à aucune réaction dans les conditions ordinaires. En tube scellé chauffé à 150° , le chlorobromure s'est dissocié et nous n'avons obtenu qu'un mélange mal défini.

Nous avons fait traverser un tube contenant $\text{PCl}^3, 2\text{BoBr}^3$ par un courant sec de gaz ammoniac : nous avons constaté une très grande élévation de température avec augmentation dans le volume du contenu du tube et sa transformation en un composé nouveau. Afin de nous assurer que ce corps résultait bien d'une absorption du gaz ammoniac par le chloro-bromure nous avons recommencé l'expérience en faisant la tare du tube après introduction de $\text{PCl}^3, \text{BoBr}^3$ et nous avons refait l'action en plongeant l'extrémité libre du tube dans le mercure. Pendant toute la durée de la réaction, le dégagement gazeux ne s'est pas produit à l'extrémité libre du tube qui, repesé, a accusé une augmentation de poids très appréciable.

Nous en avons déduit que le gaz ammoniac pur et sec est absorbé dès la température ordinaire par le composé $\text{PCl}^3, 2\text{BoBr}^3$, que la réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur considérable avec la formation d'un corps blanc dont nous n'avons pu poursuivre l'étude présentement.

Pour nous borner dans l'étude des propriétés de $\text{PCl}^3, 2\text{BoBr}^3$, nous signalerons son action sur les carbures, éthers, alcools, acides et composés organiques en général.

Sur la plupart il réagit violemment en donnant naissance à divers produits sur lesquels les limites que nous avons assignées à cet ouvrage, ne nous permettent pas d'insister.

b) Action sur le pentachlorure de phosphore. — En opérant pour le pentachlorure de phosphore comme

pour le trichlorure, c'est-à-dire par simples mélanges, nous n'avons rien observé à la température et à la pression ordinaires ; mais, dans un tube scellé porté à 150°, le perchlorure qui d'abord flottait à la surface du bromure, parut se dissoudre et par refroidissement la solution laissa déposer des cristaux jaunes, d'apparence plus dense que le pentachlorure de phosphore.

Nous fîmes alors une solution concentrée de pentachlorure dans du sulfure de carbone pur et sec dans laquelle nous versâmes le bromure de bore.

Il y eut aussitôt élévation très sensible de température avec apparition de cristaux jaunes semblables à ceux observés en tube scellé et se comportant par rapport au liquide comme ceux de l'expérience préliminaire relative au trichlorure de phosphore.

En mettant en présence des poids connus de bromure de bore et de perchlorure de phosphore en solution sulfocarbonique, en observant les mêmes rapports que pour l'obtention de la combinaison avec le trichlorure, nous avons, quelles que fussent les proportions des deux corps, constaté un dégagement de chaleur précédant de fort peu l'apparition de précipité jaune cristallin ; mais, dans aucun cas, il n'y eut de diminution du précipité après sa formation, ni de coloration du liquide.

Ce nouveau corps est d'une stabilité plus grande et d'une manipulation plus facile que le précédent. En effet, nous avons pu activer sa dessiccation par un courant d'acide carbonique, en plongeant les vases qui les contenaient dans un bain-marie à 80°.

L'analyse dont nous allons donner les chiffres nous

montre que le pentachlorure de phosphore, comme le trichlorure, fixe deux atomes de bromure de bore pour donner le corps dont il est question.

Expériences	1	2	3	4	Théorique pour $\text{PCl}^5, 2\text{BoBr}^3$
Phosphore	4.23	4.48	5.19	4.25	4.36
Chlore	25.71	25.02	24.72	25.38	24.98
Brome	67.81	67.12	66.99	67.32	67.56
Bore (non dosé).	»	»	»	»	3.09

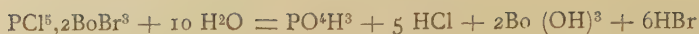
Une nouvelle cristallisation de ce composé dans un excès de bromure de bore n'ayant apporté aucun changement dans sa composition, nous en avons conclu que, dans les conditions où nous nous sommes placé, le bromure de bore ne donne avec le pentachlorure de phosphore que le composé stable $\text{PCl}^5, 2\text{BoBr}^3$.

Propriétés. — C'est un corps cristallisé parfaitement incolore. La couleur jaune pâle que l'on observe au moment de sa production, disparaît lorsqu'on le fait cristalliser dans le bromure de bore. Elle est due à des traces de soufre provenant du sulfure de carbone qui a servi à préparer le pentachlorure de phosphore ou à le dissoudre.

$\text{PCl}^5, 2\text{BoBr}^3$ fond vers 151° avec un commencement de décomposition; il se sublime à partir de 100° à la pression normale.

Il est soluble dans le bromure de bore, le sulfure de carbone, insoluble dans l'huile de vaseline et l'éther de pétrole.

L'allure de ses réactions en présence de l'air humide et de l'eau, quoique moins vive que celles du composé précédent, conduit à des résultats analogues.



Dans un courant d'hydrogène, nous n'avons constaté qu'un entraînement de vapeurs, et si on élève la température, le corps se sublime sans décomposition.

L'oxygène se comporte envers lui comme envers $\text{PCl}^3_2\text{BoBr}^3$; rien à la température ordinaire. Sous l'influence de la chaleur il est simplement entraîné par le courant. Pour obtenir une réaction il faut élever la température jusqu'au rouge. Alors $\text{PCl}^5_2\text{BoBr}^3$ s'enflamme dans l'oxygène en donnant des anhydrides borique et phosphorique du chlore et du brome. Cette action est en tous points semblable à celle de l'oxygène sur le composé $\text{PCl}^3_2\text{BoBr}^3$ et nous ferons observer pour ces deux composés, que, leur température de dissociation étant de beaucoup inférieure à celle du rouge sombre, il est vraisemblable que la réaction due à l'oxygène a lieu avec les produits de dissociation plus tôt qu'avec les composés eux-mêmes.

Le soufre est sans action sur $\text{PCl}^3_2\text{BoBr}^3$ au-dessous de sa température de dissociation.

Le chlore agit sur lui de la même manière que sur $\text{PCl}^3_2\text{BoBr}^3$: dégagement de chaleur, mise en liberté du brome, séparation du perchlorure de phosphore et entraînement du chlorure de bore formé.

Avec le brome et l'iode nous n'avons constaté aucune réaction dans les conditions normales de température et de pression.

Le gaz ammoniac est absorbé par ce deuxième chlorobromure comme par le premier en produisant une

forte élévation de température et en donnant une poudre blanche amorphe.

Enfin, citons l'action des composés organiques qui se comportent avec lui de la même façon qu'avec le composé $\text{PCl}_3, 2\text{BoBr}^3$ avec lequel il présente de nombreuses ressemblances.

II. — Action du bromure de bore sur le tribromure et sur le pentabromure de phosphore.

a) Action sur le tribromure de phosphore. — Avec les bromures de phosphore, la réaction paraît se produire avec un dégagement de chaleur plus grand encore qu'avec les chlorures.

A l'arrivée du bromure de bore dans un tube à essai contenant du tribromure de phosphore, on observe la formation instantanée d'un plancher cristallin qui sépare les deux liquides et qu'il faut rompre par l'agitation pour que la réaction se puisse achever.

Nous avons reproduit ce nouveau corps à trois reprises différentes en procédant de poids proportionnels à leurs poids moléculaires.

La première, fois nous avons pris des poids égaux.

La seconde, un poids de tribromure de phosphore double de celui du bromure de bore.

Et la troisième un poids de bromure de bore double de celui du tribromure de phosphore.

Dans tous les cas, les cristaux se formèrent très rapidement avec un fort dégagement de chaleur. Dans le ballon contenant des poids moléculaires égaux, le tout

se prit en une masse solide après agitation, tandis qu'une partie liquide incolore persista dans les deux autres.

Etant donné que, chaque fois que l'analyse nous avait révélé la composition d'un nouveau corps, nous reproduisons sa cristallisation dans chacun des liquides générateurs, nous n'avons pas jugé utile, à propos des bromures, de faire des mélanges dans lesquels le poids de l'un des bromures eut représenté trois fois celui de l'autre. Nous bornant aux constatations faites, nous avons préparé un produit pur pour l'analyse.

En raison de la grande facilité de formation du nouveau corps et pour éviter l'emprisonnement d'une plus ou moins grande quantité des bromures de bore ou de phosphore par les cristaux, nous avons dissous séparément les deux bromures dans le sulfure de carbone pur et sec et mélangé les solutions. La moitié du dissolvant a été enlevé par distillation ; le liquide restant a été refroidi puis décanté. Nous avons obtenu ainsi de très beaux cristaux, tantôt d'aspect trapu, tantôt en belles aiguilles ; la forme cristalline variant avec la vitesse de refroidissement.

Ces cristaux débarrassés de sulfure de carbone par un courant d'acide carbonique pur et sec, ont été soumis à l'analyse et nous ont donné les chiffres suivants :

<i>Expériences</i>	1	2	3	Théorique de PBr ³ , BoBr ³
Phosphore.	5.99	5.80	5.85	5.94
Brome	98.98	91.31	91.23	91.19
Bore.	»	»	»	2.87

D'où il résulte que, le bromure de bore et de tribromure de phosphore se sont unis à molécules égales. Nous avons fait cristalliser ce corps dans du bromure de bore en excès, puis dans du tribromure de phosphore ; dans les deux cas, nous avons obtenu un composé identique fondant à 61° : ce qui nous permet de conclure qu'à la température ordinaire les tribromures de bore et de phosphore ne forment que la seule combinaison stable : $\text{PBr}^3, \text{BoBr}^3$.

Propriétés. — C'est un corps qui se présente en très beaux cristaux incolores fondant vers 61° solubles dans le sulfure de carbone et le chloroforme. Il fume à l'air humide et est très facilement décomposable par l'eau, avec formation d'acide borique, d'acide phosphoreux et d'acide bromhydrique.

Dans un courant d'hydrogène, il se sublime et se dissocie partiellement si l'on fait intervenir la chaleur.

Il est plus sensible à l'action de l'oxygène que les chlorobromures obtenus. L'attaque commence à la température et à la pression normale et se continue par la mise en liberté du brome et formation des anhydrides borique et phosphorique. Si l'on chauffe ce bromure double dans un courant d'oxygène, il s'enflamme avant qu'on ait atteint la température du rouge sombre.

Le bromure double de phosphore et de bore, résiste à l'action du soufre jusqu'à sa température de dissociation qui se produit vers 75° .

Le chlore pur et sec en chasse rapidement le brome dès la température ordinaire et la réaction qui s'accompagne de chaleur, donne naissance à du pentachlorure

de phosphore et à du trichlorure de bore qui est entraîné.

Le brome et l'iode ne paraissent pas réagir sur $\text{PBr}^3, \text{BoBr}^3$.

Quant à la réaction que provoque le passage du gaz ammoniac, elle est toute comparable à celle que l'on observe avec les chloro-bromures ; même dégagement de chaleur et même stabilité du composé obtenu ; toutefois, ce dernier présentait un aspect cristallin que n'avaient pas les dérivés ammoniacaux des chloro-bromures.

b) Action sur le pentabromure de phosphore. — Le pentabromure de phosphore étant solide, nous avons opéré pour lui comme pour le pentachlorure qui se présente sous le même état.

A la pression et à la température ordinaire, le mélange des deux corps n'a donné aucune réaction apparente.

En tube scellé, il y eut dissolution qui laissa déposer par refroidissement des cristaux que nous pûmes reproduire en versant du bromure de bore dans une solution concentrée de perbromure de phosphore.

En prenant des poids moléculaires des deux corps dans les proportions indiquées pour les expériences précédentes, nous avons constamment noté une élévation de température avec la formation d'un précipité cristallisé offrant toujours le même aspect. Ce précipité, isolé et séché, nous a fourni les résultats suivants à l'analyse.

<i>Expériences</i>	1	2	3	Théorique pour $\text{PB}^5, \text{BoBr}^3$
Brome.	93.85	93.75	93.75	93.84
Phosphore.	4.33	4.62	4.58	4.54
Bore	»	»	»	1.62

De même que $\text{PBr}^5, \text{BoBr}^3$, ce dernier composé s'était donc formé par l'union de deux molécules des générateurs.

Les cristallisations de ce nouveau bromure double dans le bromure de bore et dans une solution sulfocarbonique d'un excès de pentabromure de phosphore, nous donnèrent un corps ayant les mêmes caractères de fusion et de sublimation que le produit analysé. Nous avons pu en déduire que $\text{PBr}^5, \text{BoBr}^3$ était la seule combinaison stable que formaient le bromure de bore et le pentabromure de phosphore dans les conditions où nous nous étions placé.

Propriétés. — Ce composé se présente sous la forme de cristaux parfaitement blancs quand ils se sont formés dans le sulfure de carbone, mais peu de temps après leur préparation, même conservés en tube scellé, ils se colorent en jaune.

Nous avons trouvé que $\text{PBr}^5, \text{BoBr}^3$ fondait en tube scellé à 140° . Chauffé à l'air, il se volatilise vers 105° , cette volatilisation est assez rapide pour que nous n'ayons pu prendre son point de fusion à la pression atmosphérique.

Il est soluble, surtout à chaud dans le sulfure de carbone, peu ou pas dans le chloroforme.

Il émet des vapeurs à l'air et l'eau le décompose avec énergie en donnant de l'acide bromhydrique, de l'acide borique et de l'acide phosphorique.

L'hydrogène pur et sec est sans action sur lui à la température ordinaire ; si on chauffe, le $\text{PBr}^5, \text{BoBr}^3$ est simplement entraîné par le courant d'hydrogène.

Il brûle lorsqu'on le chauffe au rouge dans l'oxygène.

Le chlore pur et sec se substitue au brome dans les mêmes conditions qu'avec $\text{PBr}^3, \text{BoBr}^3$ et avec les mêmes conséquences.

Dans sa conduite en présence du gaz ammoniac et dans son action sur les composés organiques, $\text{PBr}^5, \text{BoBr}^3$ donne lieu aux mêmes remarques que $\text{PBr}^3, \text{BoBr}^3$.

III. — Action du bromure de bore sur le bi-iodure et sur le tri-iodure de phosphore.

a) Action sur le bi-iodure de phosphore. — En nous plaçant dans les conditions des expériences précédentes, nous avons obtenu en tube scellé d'abord, en solution sulfocarbonique ensuite, un corps jaune, cristallin, se produisant au sein d'un liquide devenu rouge sombre.

Les mêmes résultats ayant été obtenus avec des mélanges dans lesquels entraient des poids moléculaires déterminés de bromure de bore et de bi-iodure de phosphore, nous avons séparé, séché les cristaux et procédé à leur analyse.

Voici quels en ont été les résultats :

Expériences	1	2	3	Théoriques pour $\text{P}^2\text{I}^4, 2\text{BoBr}^3$
Phosphore.	5.98	5.17	5.19	5.78
Brome.	44.00	44.73	44.63	44.77
Iode.	47.79	47.63	47.51	47.38
Bore (non dosé). . . .	»	»	»	2.05

Après nous être assuré que de nouvelles cristallisations de ce corps dans le bromure de bore ne modifiaient pas sa composition, nous avons conclu que, avec le

bi-iodure de phosphore, et dans les conditions où nous nous sommes placé, le bromure de bore ne donne que la combinaison $P^2I^4, 2BoBr^3$.

Propriétés. — Ce composé est en cristaux jaune d'or ; vers 130° il émet des vapeurs d'iode, vers 145° il semble entrer en fusion, mais à cette température il a déjà subi une décomposition partielle.

Il se dissout dans le bromure de bore, le sulfure de carbone et le chloroforme en donnant des solutions d'un rouge foncé ; il est insoluble dans l'huile de vaseline et l'éther de pétrole.

Il fume à l'air humide ; l'eau le décompose rapidement en acide borique, en acide phosphoreux, et en acides bromhydrique et iodhydrique.

Il se sublime dans un courant d'hydrogène.

L'oxygène est sans action sur lui à la température ordinaire, mais sous l'influence de la chaleur, $P^2I^4, 2BoBr^3$ s'enflamme dans le courant d'oxygène en donnant des anhydrides borique et phosphorique ; l'iode et le brome sont mis en liberté.

Il est insensible à l'action du soufre à la température ordinaire, mais si le soufre agit à l'état de vapeur, il se forme aussitôt aux points de contact une zone violette et si l'on chauffe directement la masse se liquéfie. Après refroidissement, nous avons constaté la formation d'aiguilles violettes présentant des caractères d'un iodure de soufre.

Dans un courant de chlore pur et sec, le composé $P^2I^4, 2BoBr^3$ perd son iode et son brome pour donner naissance à du pentachlorure de phosphore et à du chlo-

rure de bore qui est entraîné, de plus, le chlore s'unit à l'iode naissant pour former du chlorure d'iode.

Le brome, agissant sur le composé, met l'iode en liberté dès la température ordinaire. L'iode est sans action sur lui.

Il absorbe le gaz ammoniac avec élévation de température pour former une poudre blanche amorphe et réagit sur les composés organiques mais avec moins de violence toutefois que les composés que nous avons mentionnés.

b) Action sur le tri-iodure de phosphore. — Lorsque nous avons tenté l'action du bromure de bore sur le tri-iodure de phosphore, nous n'avons rien obtenu à froid à part une légère coloration violette de bromure de bore.

En tube scellé, après élévation de température et refroidissement, le contenu du tube avait totalement changé d'aspect : de larges cristaux en plaque, gris foncé, formaient la majeure partie du mélange ; le liquide était fortement coloré en violet et paraissait avoir augmenté de densité. En le décantant avec soin nous avons vu sur les parois du tube et même sur les plaques grises, un semis de cristaux jaunes du même aspect que ceux que nous avait donnés l'action du bromure de bore sur le bi-iodure de phosphore.

Dans l'expérience renouvelée en prenant une solution concentrée de tri-iodure de phosphore dans le sulfure de carbone, nouvelle apparition de cristaux jaunes. Absence de plaques grises, mais forte coloration violette du liquide.

Nous avons décanté et mis en réserve ce liquide. Après avoir lavé les cristaux du sulfure de carbone, nous les avons desséchés et analysés. Cette dernière opération nous ayant révélé qu'ils étaient de la même formule que le composé $P^2I^4, 2BoBr^3$, nous avons fait l'examen de la partie décantée.

Nous avons évaporé la majeure partie du sulfure de carbone dont elle était formée et, par refroidissement, nous avons obtenu des plaques d'un corps solide, gris ardoise foncé, inattaquées par l'eau, à peine solubles dans elle, se sublimant facilement à la chaleur et présentant tous les caractères de l'iode.

La réaction entre le bromure de bore et le tri-iodure de phosphore avait donc eu pour effet de reproduire le composé $P^2I^4, 2BoBr^3$ et de mettre de l'iode en liberté.

CHAPITRE III

Action du bromure de bore sur les chlorure, bromure et iodures d'arsenic.

I. — Action du bromure de bore sur le chlorure d'arsenic.

Avec les composés halogénés de l'arsenic, le bromure de bore ne nous a donné de réaction apparente qu'avec le chlorure, mais, cette réaction est toute différente de celles que nous avons obtenues avec les composés du phosphore.

Lorsque, dans un tube à essai contenant déjà du chlorure d'arsenic, nous avons ajouté le bromure de bore, il s'est produit un dégagement gazeux abondant accompagné d'une élévation notable de température, et le liquide restant incolore, s'est pris en une masse cristalline entre 18 et 20°.

EXPÉRIENCE QUALITATIVE. — La réaction s'était produite avec trop de violence pour que nous puissions en saisir les détails. L'expérience renouvelée dans les conditions suivantes, nous a fourni des indications au point de vue qualitatif. •

Nous avons introduit une ampoule en verre mince contenant du bromure de bore, dans un tube résistant de même substance, que nous avons scellé au chalumeau après y avoir versé du chlorure d'arsenic. Les deux li-

quides mis en contact par la rupture de l'ampoule contre les parois du tube, donnèrent lieu à une légère effervescence presque aussitôt étouffée.

Nous avons alors plongé le tube dans un mélange réfrigérant d'une température inférieure à 20°. Avant que le tube eut atteint cette température, apparurent de longs cristaux en forme d'aiguilles, baignés par un liquide incolore. Le tube fut ouvert, puis retiré du mélange et sa température put s'élever d'elle-même. Aux environs de 20° se produisirent au sein du liquide des bulles gazeuses, et, la température augmentant, l'effervescence alla s'accroissant. Lorsqu'elle fut terminée, le liquide restant se prit presque en entier en une masse cristalline vers 18° comme dans l'expérience précédente.

Le gaz dégagé fumait à l'air, colorait la flamme en vert et se dissolvait dans l'eau en lui communiquant les réactions du bore et du chlore. Vraisemblablement, ce gaz devait être du chlorure de bore, gazeux à la température ordinaire.

Ces quelques constatations nous ont conduit à supposer, dans l'expérience précédente, un simple échange d'éléments entre le bromure de bore et le chlorure d'arsenic, échange formulé dans l'équation suivante :



le liquide restant n'étant autre que du bromure de bore en excès.

EXPÉRIENCE QUANTITATIVE. — Pour vérifier ce fait, nous avons opéré sur des quantités déterminées de matière :

Dans un ballon à distiller, taré plein d'acide carbonique sec, nous avons introduit du chlorure d'arsenic pur

et sec, nous en avons calculé le poids d'après le volume et fait passer par la tubulure et le haut du col un rapide courant d'acide carbonique sec.

Pendant le passage du courant, le ballon a été plongé dans un mélange réfrigérant formé d'acide carbonique solide et d'acétone produisant un abaissement de température de -80° . A cette température, le trichlorure de bore est solide ; cela nous a permis de verser sur le chlorure d'arsenic un poids connu de bromure de bore sans craindre une déperdition du chlorure de bore formé.

Lorsque cette opération a été effectuée, le ballon, hermétiquement bouché à son orifice, a été mis par sa tubulure en communication avec un tube de dégagement de faible diamètre pénétrant dans un autre tube destiné à servir de récipient et taré à l'avance. Ce dernier a été maintenu pendant toute la durée de l'expérience à une température de -80° .

L'appareil étant ainsi établi, nous avons laissé le ballon contenant le mélange de chlorure et de bromure revenir de lui-même à la température ordinaire sans interrompre sa communication avec le récipient.

De la sorte, la réaction a pu s'effectuer lentement et les parties gazeuses venir se condenser et se solidifier dans le récipient maintenu à -80° .

La réaction terminée, le tube a été scellé dans le mélange réfrigérant, puis retiré à son tour, ramené à la température ordinaire et pesé de nouveau ; son augmentation de poids représentant la quantité de chlorure de bore formé pendant la réaction.

Nous avons taré de nouveau le ballon, la différence entre ce nouveau poids et celui du ballon seul, nous a donné le poids du bromure d'arsenic formé et du bromure de bore en excès.

Pour déterminer cet excès, nous avons utilisé la propriété qu'a le bromure d'arsenic de ne bouillir qu'à 220° . Nous avons donc placé le ballon dans un bain-marie porté à 95° , le bromure de bore qui bout à $90^{\circ}5$ a été complètement chassé et, le ballon refroidi et pesé de nouveau plein d'acide carbonique, nous a donné le poids du bromure d'arsenic et par suite celui du bromure de bore en excès; en retranchant le poids du bromure de bore en excès de la quantité primitivement introduite dans le ballon, nous avons connu le poids de celui qui était intervenu dans la réaction.

Nous avons ainsi tous les éléments nécessaires à la vérification de l'équation donnée plus haut.

Détails de l'expérience.

Poids du ballon.	34,13
» » + AsCl^3	47,84
» d' AsCl^3	11,71
» de BoBr^3	21,114
» du récipient	45,1
» » + gaz recueilli	53,42
» du gaz recueilli.	7,51
» du ballon après la réaction.	59,336
» après évaporation de BoBr^3 en excès.	54,24

En résumé, nous trouvons :

AsBr^3 formé	20,111
BoBr^3 en excès.	5,091
BoBr^3 intervenu dans la réaction.	16,023

Si nous comparons les chiffres obtenus à ceux de

l'équation théorique, nous constatons que cette équation se trouve vérifiée.

	AsCl^3	+	BoBr^3	=	AsBr^3	+	BoCl^3
Théoriquement	11,71	+	21,114	=	20,25	+	7,59
Expérimentalement	11,71	+	21,114	=	20,11	+	7,50

II.— Action du bromure de bore sur le bromure d'arsenic.

Le mélange de bromure de bore et de bromure d'arsenic ne donne lieu à aucun des phénomènes que nous venons de mentionner. Pas d'élévation de température, ni de dégagement gazeux; vers 18° apparition de cristaux rappelant par leur aspect et la température à laquelle ils se forment, ceux du bromure d'arsenic.

EXPÉRIENCE QUALITATIVE — Dans une nouvelle expérience nous avons soumis le mélange à un abaissement de température qui nous permît de séparer les cristaux de la partie liquide et même de les essorer.

Le liquide n'a pas donné de réaction bien sensible autre que celle du bore et du brome.

La partie cristalline bien séchée a été décomposée par l'eau, traitée par le nitrate d'argent et filtrée; la liqueur, débarrassée de l'excès du sel d'argent par l'hydrogène sulfuré, filtrée une dernière fois et évaporée à siccité, n'a pas laissé de résidu sensible à l'évaporation.

Les deux corps paraissaient donc n'avoir pas eu d'action l'un sur l'autre, c'est ce qu'a plus amplement démontré l'expérience suivante :

EXPÉRIENCE QUANTITATIVE. — Un poids connu de bromure d'arsenic et un excès de bromure de bore ont été

placés dans un tube scellé et taré que nous avons chauffé jusqu'à 180°.

Après refroidissement, le bromure de bore a été chassé par un courant d'acide carbonique à 90°. Le tube pesé une seconde fois nous a donné pour le résidu un poids très approchant de celui du bromure d'arsenic introduit; de plus ce corps fondait à 20° comme le bromure d'arsenic.

Poids introduit	2.18
Poids retrouvé.	2.11

La déperdition que l'on constate est imputable à l'entraînement de quelques vapeurs de bromure d'arsenic par l'acide carbonique à 90°.

III. — Action du bromure de bore sur le tri-iodure et sur le penta-iodure d'arsenic.

a) Action sur le tri-iodure d'arsenic. — Pour des mélanges de tri-iodure d'arsenic et de bromure de bore, nous avons fait les mêmes observations. Dans un tube scellé les contenant à l'état de mélange, et chauffé jusqu'à 200°, nous avons obtenu par refroidissement, des cristaux présentant la plus grande ressemblance avec ceux du tri-iodure employé.

EXPÉRIENCE QUALITATIVE. — Nous avons préparé de ces cristaux que nous avons traités par l'eau, l'acide azotique et le nitrate d'argent. La liqueur filtrée, débarrassée de l'excès de nitrate d'argent par l'hydrogène sulfuré; ne laissait, après nouvelle filtration, pas de résidu sensible à l'évaporation.

EXPÉRIENCE QUANTITATIVE. — L'expérience renouvelée au point de vue quantitatif nous a prouvé qu'un poids déterminé de tri-iodure d'arsenic, traité de même, n'éprouvait pas de changement appréciable.

b) **Action sur le penta-iodure d'arsenic.** — Le penta-iodure d'arsenic que nous avons préparé directement en faisant réagir en tube scellé à 180° des poids d'iode et d'arsenic proportionnels, 5 d'iode pour 1 d'arsenic, fut traité comme le tri-iodure par le bromure de bore. Il y eut dissolution, surtout à chaud et les cristaux déposés pendant le refroidissement de la liqueur, avaient l'apparence de ceux du penta-iodure.

En raison de la facile dissociation du penta-iodure d'arsenic, nous n'avons pu entreprendre d'analyse quantitative, mais l'expérience faite au point de vue qualitatif nous a démontré que les cristaux formés dans ces circonstances ne contenaient pas de bore.

CHAPITRE IV

Action du bromure de bore sur les chlorures, bromure et iodure d'antimoine.

I. — Action du bromure de bore sur les chlorures d'antimoine.

a) Action sur le trichlorure d'antimoine. — Avec le trichlorure d'antimoine ont reparu les réactions vives, faciles à constater et en tous points comparables à celles qu'a données le chlorure d'arsenic.

Pour l'action préliminaire du bromure de bore sur le trichlorure d'antimoine nous nous sommes servi d'un tube formant une anse non loin d'une de ses extrémités que nous avons fermée au chalumeau. Dans cette partie fermée nous avons introduit une quantité quelconque de trichlorure d'antimoine que nous avons distillée et condensée dans l'anse tandis qu'un courant d'acide carbonique sec protégeait de toute humidité la partie libre du tube ; après quoi, nous l'avons ramené par fusion et laissé refroidir dans la branche fermée.

Sur ce trichlorure absolument sec, nous avons fait agir un excès de bromure de bore.

La réaction a été instantanée entre les premières parties des deux corps en contact : le trichlorure, de blanc nacré est devenu blanc de neige, et, tandis que des bulles gazeuses traversaient la couche de bromure de bore,

nous avons pu, au simple toucher, constater une légère élévation de température. La réaction s'est continuée lentement, le nouveau corps formé augmentant de volume et s'interposant entre le bromure et le chlorure. Sous l'intervention de la chaleur, la masse s'est entièrement liquéfiée, la réaction s'est achevée avec rapidité et nous sommes resté en présence d'un liquide parfaitement incolore, dense, fumant à l'air.

EXPÉRIENCE QUALITATIVE. — Dans le but d'éviter complètement l'accès de l'humidité, nous avons fait une nouvelle expérience dans un tube que nous avons scellé. Après avoir chauffé le tube et son contenu, la plus grande partie de la masse s'est transformée par refroidissement, en cristaux blancs neigeux ; ces cristaux se formaient aux environs de 80° et fondaient vers 90° .

Lorsque nous avons ouvert le tube, nous avons constaté qu'il était soumis à une pression intérieure ; il s'est aussitôt dégagé un gaz fumant à l'air, colorant la flamme en vert et donnant avec l'eau un liquide présentant les réactions du bore et du chlore.

Nous trouvant en présence de phénomènes semblables à ceux auxquels avait donné lieu l'action du bromure de bore sur le chlorure d'arsenic, nous avons pensé que cette dernière réaction consistait comme l'autre en un simple échange d'éléments. Pour nous en assurer, nous avons encore eu recours à un essai quantitatif.

EXPÉRIENCE QUANTITATIVE. — Nous ne décrirons pas une seconde fois cette expérience que nous avons détaillée lorsqu'il a été question du chlorure d'arsenic. Nous fe-

rons remarquer seulement que le bromure d'antimoine bout à 220° et le bromure de bore à 90°5 ; cet écart de points d'ébullition nous a permis de séparer facilement ces deux corps et de connaître leur poids respectif.

Si on établit la comparaison entre les chiffres théoriques et les chiffres obtenus, on verra que l'équation représentant la réaction est justifiée et en tous points semblable à celle que nous avons trouvée à propos du chlorure d'arsenic.

Détails de l'expérience.

Poids du ballon	34,21
» » + SbCl^3	40,58
» de SbCl^3	6,37
» de BoBr^3 introduit dans le ballon	10,34
» du récipient	21,82
» » + gaz recueilli	25,10
» du gaz recueilli	3,28
» du ballon après la réaction	37,57
» » après évaporation de BoBr^3 en excès	34,22
» de SbBr^3 formé	10,11
» du BoBr^3 en excès	3,25
» du BoBr^3 intervenu dans la réaction	7,09
En résumé :	
BoCl^3 formé	3,28
SbBr^3 » 	10,11
BoBr^3 intervenu	7,09

Equation :

	BoBr^3	+	SbCl^3	=	SbBr^3	+	BoCl^3
Théoriquement	7,08	+	6,37	=	10,15	+	31,31
Expérimentalement	7,09	+	6,37	=	10,11	+	31,28

b) Action sur le penta-chlorure d'antimoine. — L'action du bromure de bore sur le perchlorure d'antimoine paraît un peu plus complexe. Le dégagement gazeux

est brusque et l'élévation de température supérieure. De plus, nous avons observé la formation de vapeurs rouges colorant l'atmosphère du tube. Ces vapeurs avaient une forte odeur de brome : en même temps, se formaient des cristaux présentant les caractères de ceux de l'expérience précédente.

EXPÉRIENCE QUALITATIVE. — Les vapeurs rouges ont été reçues dans du sulfure de carbone et fortement agitées avec une solution de nitrate d'argent. Elles nous ont donné un précipité présentant les caractères du bromure d'argent : blanc jaunâtre, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans les solutions concentrées de ferro-cyanure de potassium et d'hyposulfite de soude.

Les cristaux séchés par un courant d'acide carbonique à 95°, fondent vers 90° et se solidifient au-dessous de cette température comme le bromure d'antimoine.

Traités par l'eau, ils nous ont donné un précipité blanc que nous avons reconnu pour de l'oxyde blanc d'antimoine ; la liqueur filtrée et évaporée à siccité n'a laissé aucun résidu appréciable.

Etant donné l'action du bromure de bore sur le trichlorure et nous appuyant sur les résultats donnés par ce dernier examen qualitatif, nous n'avons pas cru devoir recourir à une expérience quantitative pour conclure que le bromure de bore réagit sur le perchlorure d'antimoine en formant du chlorure de bore, et que, le composé SbBr^5 n'existant pas, c'est du tribromure d'antimoine qui se forme au dépens d'une partie du brome tandis que l'autre est mise en liberté.



II. — Action du bromure de bore sur le bromure d'antimoine.

A la température ordinaire, le bromure d'antimoine se dissout faiblement à froid dans le bromure de bore. A chaud, en tube scellé cette solution est complète et donne en refroidissant des cristaux fusibles aux environs de 90° et rappelant ainsi ceux du bromure d'antimoine.

EXPÉRIENCE QUALITATIVE. — Après dessiccation complète de ces cristaux, nous les avons traités par l'eau. Nous avons obtenu un précipité blanc d'oxyde d'antimoine; la liqueur filtrée, soumise à l'évaporation a été trouvée exemple d'acide borique.

EXPÉRIENCE QUANTITATIVE. — De même que pour le bromure et les iodures d'arsenic, nous avons fait l'expérience quantitative.

Un poids déterminé de bromure d'antimoine a été introduit avec un excès de bromure de bore dans un tube taré à l'avance, que nous avons scellé et porté à 200° .

Après refroidissement, le tube a été ouvert, le bromure de bore évaporé et le tube repesé; le poids du bromure d'antimoine n'avait pas sensiblement varié.

Poids de bromure d'antimoine introduit.	4.33
— — — — — retrouvé.	4.29

III. — Action du bromure de bore sur l'iodure d'antimoine.

Le bromure de bore se comporte envers l'iodure d'antimoine comme envers le bromure. Il le dissout

principalement à chaud et le laisse cristalliser par refroidissement.

Les expériences faites pour nous en assurer, expériences en tout semblables aux précédentes, démontrent que, dans cette opération, la composition ni les propriétés de l'iodure d'antimoine ne subissent pas de modification.

CONCLUSIONS

En résumé, les phénomènes observés dans l'action du bromure de bore sur les divers composés halogénés du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine, permettent de classer ces composés en trois catégories :

I. — Les corps produisant une élévation de température et donnant naissance à des composés nouveaux. Tels sont : les chlorures, les bromures et les iodures de phosphore.

II. — Les corps produisant un dégagement de chaleur, mais ne donnant lieu qu'à des échanges d'éléments. Il en est ainsi pour le chlorure d'arsenic et les chlorures d'antimoine.

III. — Ceux enfin, qui ne donnent aucun changement appréciable de température et se dissolvent simplement dans le bromure de bore. C'est dans cette catégorie que rentrent les bromures et les iodures d'arsenic et d'antimoine.

IV. — Nous remarquons que les composés halogénés du phosphore sont les seuls à nous donner avec le bromure de bore des combinaisons qui sont les suivantes :

Les chlorures : $\text{PCl}^3, 2\text{BoBr}^3$; $\text{PCl}^3, 2\text{BoBr}^3$.

Les bromures : $\text{PBr}^3, \text{BoBr}^3$; $\text{PBr}^3, \text{BoBr}^3$.

Les iodures : $\text{P}^2\text{I}^4, 2\text{BoBr}^3$.

V. — Le phénomène de double décomposition paraît réservé aux chlorures d'arsenic et d'antimoine, tandis

qu'aux autres halogénés de ces deux corps reste la seule propriété de se dissoudre.

VI. — Les nouveaux composés que nous avons préparés sont tous cristallisés et sublimables. Leurs propriétés chimiques sont sensiblement les mêmes que celles de leurs générateurs.

VII. — Leur composition ne présente pas de parallélisme ; tandis que les chlorures et les iodures de phosphore s'unissent à deux molécules, les bromures n'en fixent qu'une. Ce qui démontre que les analogies dont on est tenté d'abuser parfois, ne sont ici d'aucun secours.

VIII. — La façon dont se comportent les composés de l'arsenic et de l'antimoine n'est pas moins indépendante : alors que les bromures et les iodures de ces deux corps donnent des solutions sans variation sensible dans la température des mélanges, les chlorures réagissent violemment pour donner des doubles décompositions.

Ces réactions sont d'accord avec les données thermo-chimiques :



**Tableau comparatif des résultats obtenus dans l'action du
bromure de bore sur les composés halogénés du phos-
phore, de l'arsenic et de l'antimoine.**

Corps mis en présence de BoBr^3 .	Réactions produites.
PCl^3	Composé $\text{PCl}^3, 2\text{BoBr}^3$.
PCl^5	» $\text{PCl}^3, 2\text{BoBr}^3$.
PBr^3	» $\text{PBr}^3, \text{BoBr}^3$.
PBr^5	» $\text{PBr}^5, \text{BoBr}^3$.
P^2I^4	» $\text{P}^2\text{I}^4, 2\text{BoBr}^3$.
PI^3	» $\text{P}^2\text{I}^4, 2\text{BoBr}^3 + \text{I}$.
AsCl^3	Double décomposition.
AsBr^3	} Solution.
AsI^3	
AsI^5	} Double décomposition.
SbCl^3	
SbCl^5	id.
SbBr^3	} Solution.
SbI^3	

Vu :

Le Président de la thèse,
HENRI MOISSAN.

Vu :

Le Directeur de l'Ecole,
G. PLANCHON.

Vu et permis d'imprimer .

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.

Imp. J. THEVENOT, Saint-Dizier (Hte-Marne)
